

4. Tables of Interatomic distances and configurations in molecules and ions. Ed. L. E. Sutton, London, 1965, p. 288.
5. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids. New York, 1968, p. 324.
6. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 698—700 (1986 г.)

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-АНИЛИНО (*n*-ИЗО-ПРОПОКСИФЕНИЛ)СУКЦИНИМИДА

А. А. КАРАПЕТЯН, Н. С. БУЮКЯН, С. А. АВЕТИСЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

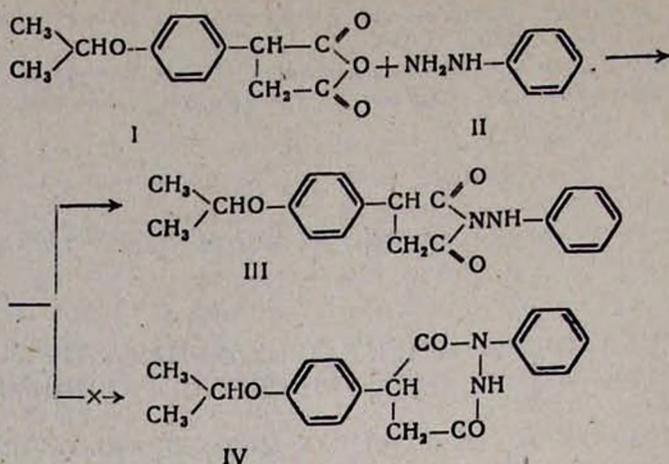
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 25 VI 1985

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование N-анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимида. Кристаллы моноклинные: $a = 11,790(1)$, $b = 8,587(1)$, $c = 17,907(1)$, $\beta = 108,247(6)$, пространственная группа $P2_1/n$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК. Сукцинимидный фрагмент плоский и образует двугранные углы $92,4$ и $96,6^\circ$, соответственно, с плоскостями Ph-колец *изо*-пропоксифенильного и анилинового фрагментов. В кристалле образуются спирали молекул вдоль b за счет слабых H-связей.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

В ИТОХ АН АрмССР проводится систематический поиск эффективных противосудорожных препаратов в ряду производных сукцинимидов [1, 2]. Так, в частности, один из представителей этого ряда — пуфемид (*n*-изо-пропоксифенилсукцинимид) [3] уже применяется в медицинской практике как эффективный противоэпилептический препарат. С целью установления молекулярной геометрии ключевых соединений этого ряда и связи строения-биоактивность, в которой, по-видимому, немаловажную роль играют пространственные параметры молекул, нами продолжают исследования строения этих соединений методом рентгеноструктурного анализа [4]. В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного исследования N-анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимида (III), полученного взаимодействием *n*-изо-пропоксифенилэтантарного ангидрида (I) с фенилгидразином (II). По литературным данным [5], при взаимодействии 5-членных циклических ангидридов с производными гидразина, в зависимости от характера заместителей в них, образуются либо соответствующие имиды, либо пипридазиндионы-3,6. Электроноакцепторное действие фенильного кольца, понижающее нуклеофильность α -атома азота в гидразине, приводят к образованию соединения III, а не IV.



Экспериментальная часть

Рентгеновский эксперимент проведен на 4-кружном дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Вещества суспендировались в вазелиновом масле, ПМР спектры сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС в ацетоне-d₆. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320. ТСХ проведено на пластинках «Silufol», подвижная фаза бензол—ацетон—петролейный эфир, 1 : 1 : 0,5, проявитель—фосфорномолибденовая кислота.

N-Анилино(*n*-изо-пропоксифенил)сукцинимид (III). Смесь 7,5 г (0,032 моля) I [1] и 3,4 г (0,032 моля) II в 10 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 6 ч. Реакционную смесь охлаждают и добавляют эфир. Продукт III выпадает в виде желтоватых кристаллов, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 6,5 г (63,7%), т. пл. 138°, R_f 0,7. Перегонкой в вакууме из фильтрата дополнительно выделено 0,5 г III, т. кип. 210°/5 мм. Общий выход 70%. Найдено %: С 70,63; Н 6,40; N 8,80. C₁₉H₂₀N₂O₃. Вычислено %: С 70,28; Н 6,16; N 8,63. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3285, 3330 (NH), 1700, 1770 (C=O), 1595, 1585, 3050 (C=C_{аром.}, CH), 1245 (CO). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,24 д (6H, CH₃), 2,84 и 3,28 (по IH, AV часть спиновой системы АВХ, J_{гсм} = 18 Гц, J₁ = 5,8 Гц, J₂ = 9 Гц, CCH₂), 4,22 д. д (IH,

||
O

X-часть спиновой системы АВХ, J₁ = 5,8 Гц, J₂ = 9 Гц, CH), 4,60 м (IH, CH), 6,64—7,58 м (10H, C₆H₅, C₆H₄, NH), M⁺ 324.

Кристаллы моноклинные: параметры элементарной ячейки определены фотометодом и уточнены по 24 дальним отражениям на указанном дифрактометре.

$$\begin{aligned}
 a &= 11,790 \text{ (1) \AA} \\
 b &= 8,587 \text{ (1)} \\
 c &= 17,907 \text{ (1)} \\
 \beta &= 108,247 \text{ (6)}^\circ \\
 V &= 1721,8 \text{ (3) \AA}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M &= 324,4 \\
 z &= 4 \\
 d_{\text{вмч}} &= 1,25 \text{ г/см}^3 \\
 \text{Пространственная группа} & \\
 P2_1/n &
 \end{aligned}$$

В области $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ измерено 1857 независимых отражений, из которых 1798 с $F^2 \geq 3\sigma$ использовано в структурных расчетах. Все расчеты проведены на ЭВМ „ECLIPSE S/200“ по программам INEXTL [6]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (для неводородных атомов) приближении. Все атомы водорода локализованы в разностном синтезе электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении (кроме атомов H изопропоксигруппы, из-за высоких значений параметров температурных факторов атомов углерода, с которыми они связаны), однако вклад этих атомов H учтен в расчете $F_{\text{вн.ч.}}$ с фиксированными позиционным и изотропным температурными параметрами $B_{\text{изо.}} = 9 \text{ \AA}^2$. Окончательные значения факторов расходимости имеют следующие значения: $R = 0,062$ и $P_w = 0,081$. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые факторы атомов приведены в табл. 1.

Строение молекулы

Геометрия молекулы с длинами связей показана на рис. 1. Валентные углы и характеристики плоских фрагментов молекулы приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

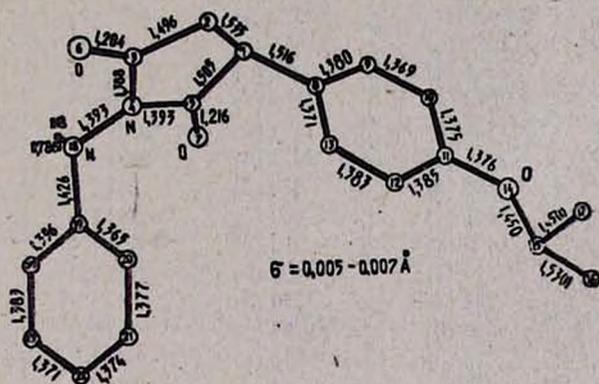


Таблица 1

Координаты атомов ($\times 10^4$ для неводородных атомов и $\times 10^3$ для атомов водорода) и эквивалентные изотропные температурные параметры для неводородных атомов (для атомов H — изотропные)

Атом	x	y	z	$B_{\text{экв}}^{\text{изо}}$
C (1)	3298 (4)	5154 (4)	2972 (2)	4,6 (1)
C (2)	4118 (4)	6090 (5)	3661 (3)	5,0 (1)
C (3)	3656 (4)	5850 (4)	4341 (2)	4,2 (1)
N (4)	2737 (3)	4771 (3)	4106 (2)	4,3 (1)
C (5)	2457 (4)	4326 (4)	3321 (2)	4,6 (1)
O (6)	3997 (2)	6415 (3)	4989 (2)	5,3 (1)
O (7)	1662 (3)	3420 (4)	3007 (2)	6,4 (1)
C (8)	3904 (3)	3996 (4)	2582 (2)	4,2 (1)
C (9)	3686 (4)	3984 (5)	1779 (2)	5,1 (1)
C (10)	4188 (4)	2888 (5)	1424 (2)	5,1 (1)
C (11)	4923 (3)	1752 (4)	1860 (2)	4,3 (1)
C (12)	5157 (4)	1737 (5)	2668 (2)	5,2 (1)
C (13)	4652 (4)	2871 (5)	3012 (3)	5,1 (1)
O (14)	5330 (2)	652 (3)	1446 (2)	5,5 (1)
C (15)	6286 (5)	-382 (6)	1872 (3)	8,6 (2)
C (16)	6242 (9)	-1656 (10)	1270 (5)	15,7 (4)
C (17)	7431 (8)	376 (13)	1991 (6)	15,8 (4)
N (18)	2098 (3)	4286 (4)	4600 (2)	5,2 (1)
C (19)	2304 (4)	2722 (5)	4877 (2)	4,7 (1)
C (20)	3293 (4)	1886 (5)	4887 (3)	5,1 (1)
C (21)	3441 (4)	391 (5)	5178 (3)	5,8 (2)
C (22)	2614 (4)	-286 (6)	5473 (3)	5,9 (2)
C (23)	1648 (5)	573 (6)	5501 (3)	6,7 (2)
C (24)	1482 (5)	2070 (6)	5203 (3)	6,7 (2)
H (1)	286 (4)	574 (5)	261 (2)	6 (1)
H (2A)	501 (4)	582 (5)	382 (2)	6 (1)
H (2B)	410 (4)	712 (5)	354 (2)	6 (1)
H (9)	310 (4)	468 (5)	145 (2)	6 (1)
H (10)	394 (4)	270 (5)	89 (3)	7 (1)
H (12)	568 (4)	88 (5)	304 (2)	6 (1)
H (13)	478 (3)	286 (5)	354 (2)	6 (1)
H (15)	625	-76	246	9 (0)
H (16A)	620	-106	62	9 (0)
H (16B)	698	-247	145	9 (0)
H (16C)	541	-237	117	9 (0)
H (17A)	817	-71	208	9 (0)
H (17B)	772	119	249	9 (0)
H (17C)	744	109	146	9 (0)
H (18)	142 (4)	451 (5)	446 (3)	6 (1)
H (20)	383 (4)	223 (5)	468 (2)	6 (1)
H (21)	421 (4)	-12 (6)	514 (3)	8 (1)
H (22)	280 (4)	-142 (6)	570 (3)	8 (1)
H (23)	102 (4)	13 (6)	570 (3)	8 (1)
H (24)	80 (4)	274 (5)	529 (3)	7 (1)

ниями, найденными в производных гидразина с электроноакцепторными заместителями у атомов азота [12, 13]. Это укорочение, по-видимому, вызвано *транс*-расположением неподеленных пар электронов ато-

мов азота (торсионный угол вокруг связи N (4)—N (18), рассчитанный по фиктивным атомам в местах неподеленных пар электронов у обоях атомов N составляет 140°) и, следовательно, отсутствием отталкивания между ними [12].

Таблица 2

Валентные углы ω (σ), град.

Угол	ω (σ)	Угол	ω (σ)
C (1) C (2) C (3)	106,5 (4)	C (1) C (8) C (9)	121,6 (4)
C (2) C (3) N (4)	107,0 (3)	C (1) C (8) C (13)	121,1 (4)
C (3) N (4) C (5)	113,9 (3)	C (10) C (11) C (14)	116,5 (4)
N (4) C (5) C (1)	108,1 (3)	C (12) C (11) C (14)	124,6 (4)
C (5) C (1) C (2)	104,2 (3)	C (11) C (14) C (15)	118,8 (3)
C (2) C (1) C (8)	116,4 (3)	C (14) C (15) C (16)	102,7 (5)
C (5) C (1) C (8)	110,4 (3)	C (14) C (15) C (17)	109,7 (6)
C (2) C (3) C (6)	129,2 (4)	C (16) C (15) C (17)	104,5 (6)
N (4) C (3) O (6)	123,8 (4)	C (19) C (20) C (21)	120,1 (4)
C (3) N (4) N (18)	122,2 (3)	C (20) C (21) C (22)	121,3 (4)
C (5) N (4) N (18)	123,7 (3)	C (21) C (22) C (23)	118,9 (5)
N (4) C (5) O (7)	123,3 (4)	C (22) C (23) C (24)	120,4 (5)
C (1) C (5) O (7)	128,6 (4)	C (23) C (24) C (19)	120,1 (5)
C (8) C (9) C (10)	121,5 (4)	C (24) C (19) C (20)	119,1 (4)
C (9) C (10) C (11)	120,8 (4)	N (18) C (19) C (20)	123,4 (4)
C (10) C (11) C (12)	118,9 (4)	N (18) C (19) C (24)	117,3 (4)
C (11) C (12) C (13)	119,1 (4)	N (4) N (18) C (19)	115,9 (7)
N (12) C (13) C (14)	122,4 (4)		
C (13) C (8) C (9)	117,2 (4)		

Длины связей N (4)—C (3) 1,388 (5) и N (4)—C (5) 1,393 (5) Å значительно меньше стандартного значения 1,46 (1) Å для ординарной связи N (sp^3)—C (sp^3) [14], но существенно больше обычного значения 1,27 (1) Å для двойной связи N=C [14]. Указанные связи также не-

сколько удлинены в сравнении с длиной пептидной связи $\text{>N}-\text{C}=\text{O}$ (1,333 (6) Å [14]), но в пределах 3σ согласуются с величинами, найденными для других производных сукцинимиды [4, 7—10]. Отклонение длины связи C (15)—C (17) 1,45 (1) Å от обычного значения 1,45 Å для связи C (sp^3)—C (sp^3), по-видимому, вызвано некоторой неупорядоченностью изопропокси-группы, что проявляется и в больших значениях параметров температурных факторов атомов этой группы, которые примерно в 3 раза превышают значения для остальных атомов молекулы.

Валентные углы в исследованной молекуле в целом имеют ожидаемые значения.

Плоские фрагменты молекулы

а) Отклонения атомов (Δ , Å) от средних плоскостей и их уравнения ($Ax + By + Cz - D = 0$) в ортогональной системе координат, связанной с системой кристаллографических осей преобразованием $T = (a \ 0 \cos \beta, \ 0 \ b \ 0, \ 0 \ 0 \ c \ \sin \beta)$

Плоскость I	Δ	Δ/σ	Плоскость II	Δ	Δ/σ	Плоскость III	Δ	Δ/σ
C (1)	0,016	3,8	C (8)	0,004	0,9	C (19)	0,016	4,2
C (2)	-0,035	7,5	C (9)	0,001	0,3	C (20)	-0,014	3,3
C (3)	0,028	7,2	C (10)	-0,005	1,0	C (21)	-0,004	0,9
N (4)	-0,012	3,9	C (11)	0,001	0,3	C (22)	0,020	4,2
C (5)	0,003	0,6	C (12)	0,005	1,0	C (23)	-0,014	2,7
C (6)*	0,070	24,4	C (13)	-0,009	1,8	C (24)	-0,012	2,2
C (7)*	0,002	0,5	C (1)*	0,086	19,5	N (18)*	-0,017	4,5
C (8)*	-1,104	292,3	C (14)*	0,070	24,1			
N (18)*	0,039	10,4						
$-0,5842x + 0,7628y -$			$-0,7967x - 0,5950y -$			$-0,2359x - 0,3584y -$		
$-0,2773z - 0,6601 = 0$			$-0,1062z + 5,0256 = 0$			$-0,9033z + 8,3425 = 0$		

б) Двугранные углы (град.) между плоскостями

Плоскости	Угол
I—II	92,4
I—III	96,6
II—III	60,2

* Эти атомы не включены в расчет среднеквадратичных плоскостей.

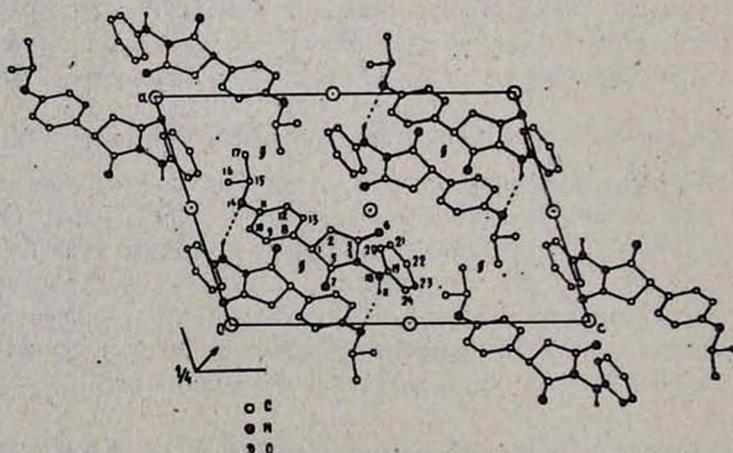


Рис. 2. Проекция ac кристаллической структуры (пунктирными линиями показаны Н-связи).

Расположение молекул в кристалле показано на рис. 2. Кристаллическая структура стабилизирована межмолекулярными водородными связями N(18)—H(8)...O(14) (0,5—x, 0,5+y, 0,5—z) (N...O 3,119 (5), N—H 0,78 (5), H...O 2,40 (5) Å, N—H...O 153 (4)°), посредством которых образуются спирали молекул вокруг винтовых осей. Судя по расстоянию N...O, эти H-связи имеют малую прочность [15].

N-ԱՆԻԼԻՆՈ-(պ-ԻՊՈ-ՊՐՈՊՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴԻ ԲՅՈՒՐՆՂԱՅԻՆ ԵՎ ԿՐԻՍՏԱԼԻՆԻ ԱՍԿՆԻՅՎԱԾՔԸ

Հ. Ա. ԿԱՐՍՊԵՏՅԱՆ, Ն. Ս. ԲՈՒՅՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Լ ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Իրագործված է N-անիլինո-(պ-իպո-պրոպօքսիֆենիլ)սուկցինիմիդի սինթեզը և լրիվ ունեցնականացվածքային հետազոտությունը (դիֆրակտոմետր, λ MoK α , 1798 անդրադարձումների $\theta \leq 30^\circ$ տիրույթում): Բյուրեղները մոնոկլինային են՝ $a = 11,790$ (1), $b = 8,587$ (1), $c = 17,907$ (1) Å, $\beta = 108,247$ (6)°, $v = 1721,8$ (3) Å 3 , տարածական խումբը $P2_1/n$: Սուկցինիմիդային օղակը հարթ է և կազմում է $92,4^\circ$ ու $96,6^\circ$ երկնիստ անկյուններ մոլեկուլի մեջ մտնող երկու ֆենիլ օղակների հետ: Բյուրեղում մոլեկուլները կազմում են զալարներ \bar{b} առանցքի ուղղությամբ N(18)—H...O(14) միջմոլեկուլային շրածնական կապերի միջոցով:

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF N-ANILINO-(p-ISOPROPOXYPHENYL)SUCCIMIDE

H. A. KARAPETIAN, N. S. BUYUKIAN, S. A. AVETISSIAN
and Yu. T. STRUCHKOV

Synthesis and a complete X-ray study of N-anilino-(p-isopropoxyphenyl)succinimide has been realized (diffractometer, λ MoK α , 1798 reflections in an interval of $\theta \leq 30^\circ$. Crystals are monoclinic: $a = 11.790$ (1), $b = 8.587$ (1), $c = 17.907$ (1) Å, $\beta = 108.247$ (6)°, $v = 1721.8$ (3) Å 3 , $z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.25$ g/cm 3 , space group $P2_1/n$. The succinimide cycle is inplanar conformation and normal to both Ph-rings of the molecule. In the crystal the molecules are linked by weak H-bonds N(18)—H...O(14) in spirals along b [N...O 3.119 (5), N—H 0.78 (5), H...O 2.40 (5) Å, H...O 153°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян С. А., Мнджоян О. Л. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 354.
2. Аветисян С. А. — Синтез α -п-алкоксифенилсукцинимидов и их N-метильных производных. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., Инст-т мин. мед. пром. СССР ВНИ хим. фарм. инст-т им. С. Орджоникидзе, 1972, с. 17.
3. Мнджоян О. Л., Аветисян С. А., Акопян Н. Е., Герасимян Д. А., Джагацпнян И. А., Пашина С. А. — Хим. фарм. ж., 1983, т. 17, № 6, с. 757.
4. Karapetian H. A., Khajakyan L. V., Andrianov V. G., Lindeman S. V., Struchkov Yu. T. — Cryst. Struct. Commun., 1981, vol. 10, № 2, p. 445.
5. Baddar F. G. El-Nawalhi M. F. — J. Chem. Soc., 1971, (c), №, p. 716.
6. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

7. Haque M. U., Behforous M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1974, vol. 11, № 12, p. 1454.
8. Takimoto M., Takeaka A., Sasada Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, vol. 57, p. 3070.
9. Masan R. — Acta Crystallogr., 1961, vol. 14, p. 720.
10. Lotter H., Klein G., Rudiger W., Scheer H. — Tetrah. Lett., 1977, vol. 7, p. 2317.
11. Collin R. L., Jipscomb W. N. — Acta Crystallogr., 1951, vol. 5, p. 644.
12. Sucker V. R., Bliefert C., Brink R., Mattes R. — Z. anorg. allg. Chem., 1983, vol. 496, p. 75.
13. Linke V. K.-H., Kalker H. G. — Z. anorg. allg. Chem., 1977, vol. 434, p. 157.
14. Sutton L. E. — Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. London, 1965, p. 288.
15. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids, N. Y., Amsterdam, 1968, p. 324.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 700—703 (1986 г.)

УДК 661.723.852;4—13:541,14

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ДИХЛОРБУТЕНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, Г. Г. МКРЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 V 1985

Показано, что фотолиз ряда дихлорбутенов преимущественно протекает через промежуточный аллильный радикал с образованием 1- или 2-хлор-1,3-бутадиенов. Кроме процесса фотолиза, наблюдается частичная изомеризация 1,4-дихлор-2-, 2,3-дихлор-1- и 1,2-дихлор-2-бутенов. Сравнены скорости фотолиза дихлорбутенов и образующихся хлоропренов.

Табл. 3, библиографические ссылки 11.

Фотохимические превращения галогенпроизводных бутенов и бутадиенов практически не исследованы, хотя и известно, что хлороорганические соединения могут фотохимически расщепляться с образованием атома хлора [1].

Представлялось интересным исследование фотолиза изомерных дихлорбутенов в условиях, обеспечивающих регистрацию промежуточных продуктов, образующихся, в первую очередь, при отщеплении одного атома хлора. С этой целью осуществлен фотолиз 1,3-, 2,3-, 3,4-дихлор-1- и 1,2-, 1,4-, 1,3-дихлор-2-бутенов в газовой фазе в динамических условиях при облучении УФ светом ртутно-кварцевой лампы. Исследован также фотолиз промежуточно образующихся 2-хлор- и 1-хлор-1,3-бутадиенов. Результаты опытов приведены в табл. 1—3.

Исследования показали (табл. 1), что при фотолизе 1,3-дихлор-2-, 2,3-дихлор-1- и 1,2-дихлор-2-бутенов отщепление одного атома хлора приводит преимущественно к образованию 2-хлор-1,3-бутадиена. При фотолизе 3,4-дихлор-1-, 1,3-дихлор-1- и 1,4-дихлор-2-бутенов преимущественно образуется 1-хлор-1,3-бутадиен. Как и следовало ожидать [2].